

Termodinâmica

Vitorvani Soares

Aula 1



- Introdução
- Leis gerais da termodinâmica
- Gás ideal
- Estados de equilíbrio e processos de equilíbrio
- Temperatura e entropia
- Trabalho



- Energia (primeira lei)
- Processos cíclicos. Ciclo de Carnot (segunda lei)
- Teorema de Nernst (terceira lei)
- Coeficientes termodinâmicos. Processos politrópicos
- Gás real



- Potenciais termodinâmicos
- Transições de fase
- Equilíbrio de fases



Referências

- 1 H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, Wiley, Hoboken, NJ (1985).
- 2 M. Zemansky e R. H. Dittman, Heat and Thermodynamics, 7a ed., McGraw-Hill, NY (1997).
- 3 Yu. B. Rumer e Yu. Ryvkin, Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics, Mir, Moscou (1980).



• Introdução

- Termodinâmica, física estatística e cinética se ocupam dos processos físicos que ocorrem em sistemas macroscópicos (sistemas com um número de componentes muito grande)
- O método termodinâmico: fenomenologia.
- O método estatístico: o “porquê”.



- Leis gerais da termodinâmica
 - A termodinâmica se baseia em princípios formulados a partir da generalização de observações experimentais.
 - O princípio temperatura (lei zero)
 - O princípio energia (primeira lei)
 - O princípio entropia (segunda lei)
 - O postulado de Nernst (terceira lei)



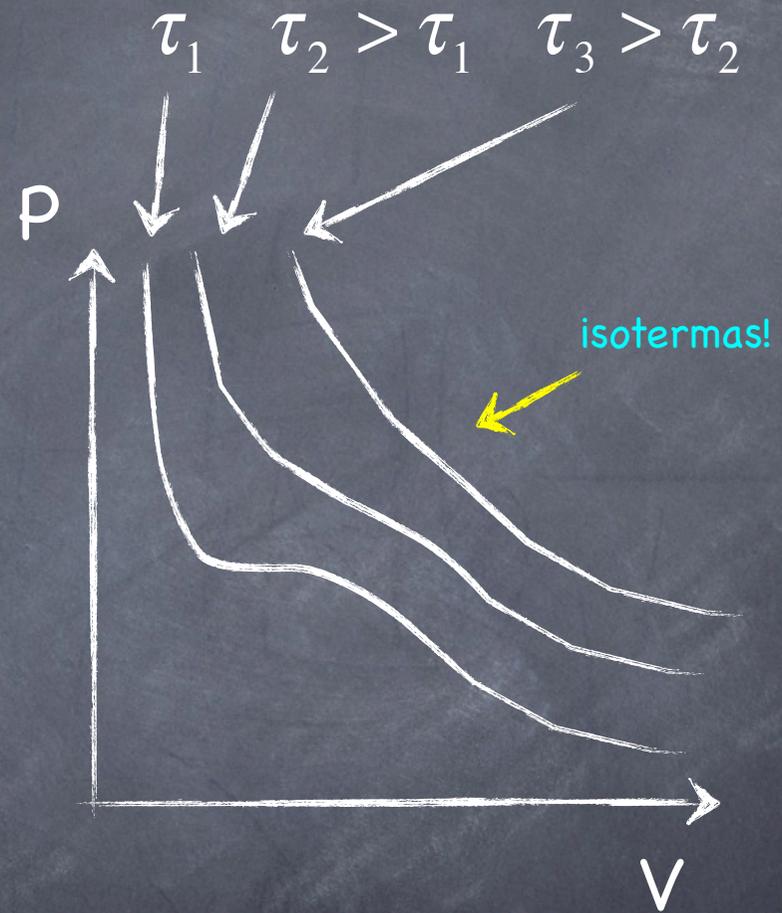
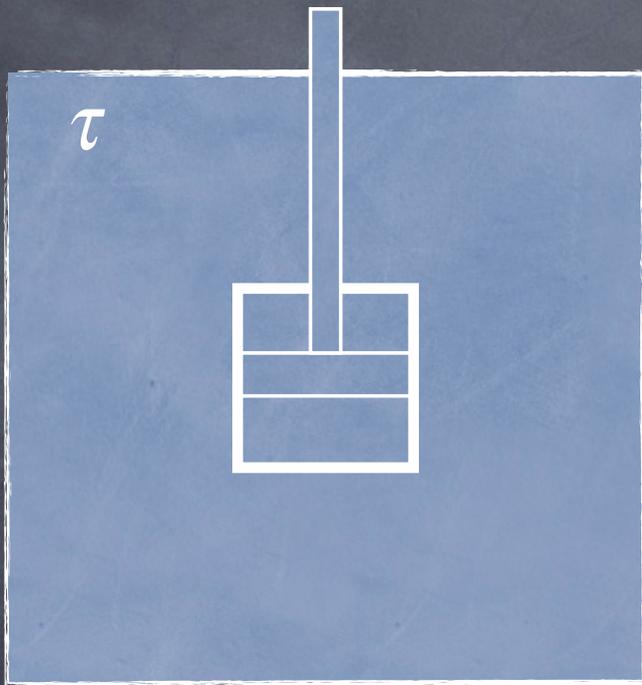
- Estados de equilíbrio e processos de equilíbrio
- Um sistema termodinâmico considera somente corpos em equilíbrio ou próximos do estado de equilíbrio.
 - O estado de equilíbrio: $f(P,V,T,N,q)=0$
 - $dP/dx=dV/dx=dT/dx=...=0$
 - $dq/dx \neq 0 \rightarrow$ estados de não-equilíbrio.
 - Tempo de relaxação.

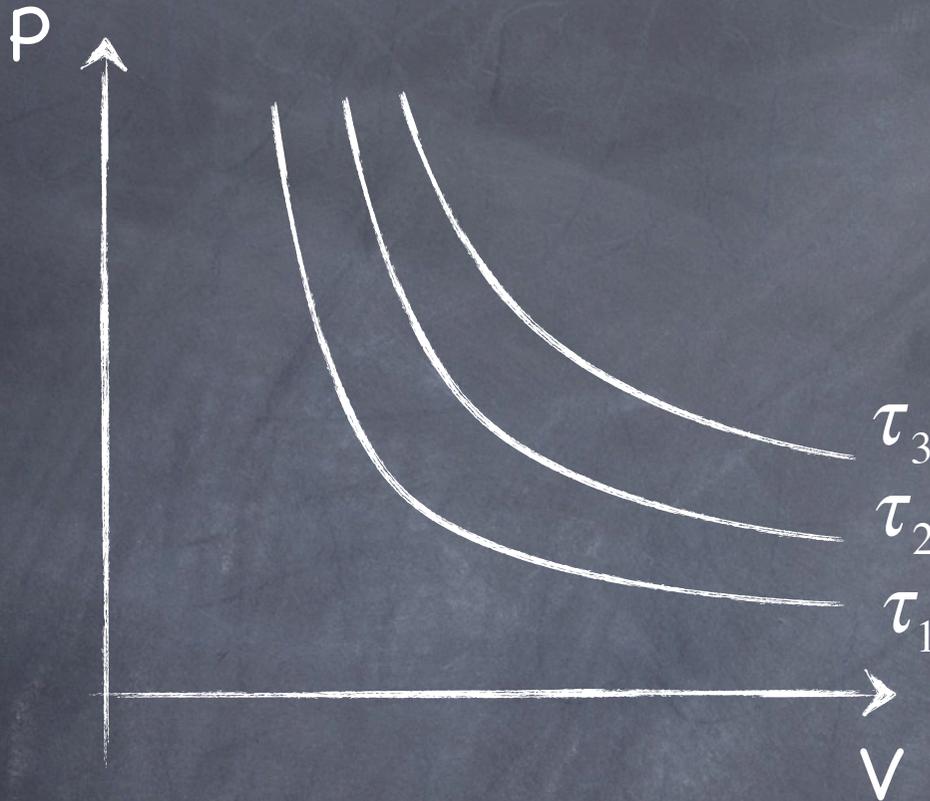
Equação de estado!



- Temperatura. O princípio temperatura.
 - Inicialmente o conceito de temperatura é subjetivo (condicional), pois é baseado na noção de quente ou frio.
 - O thermostato (reservatório): um corpo particular que possui uma grande capacidade térmica comparado com outro corpo com o qual ele entra em contato.
 - A temperatura condicional do thermostato não varia mas a do outro corpo se iguala a dele após um certo tempo (tempo de relaxação)







A experiência mostra que longe do ponto de liquefação (altas temperaturas e baixas pressões) as isothermas podem ser representadas por hipérboles eqüiangulares:

$$PV = \text{const}$$

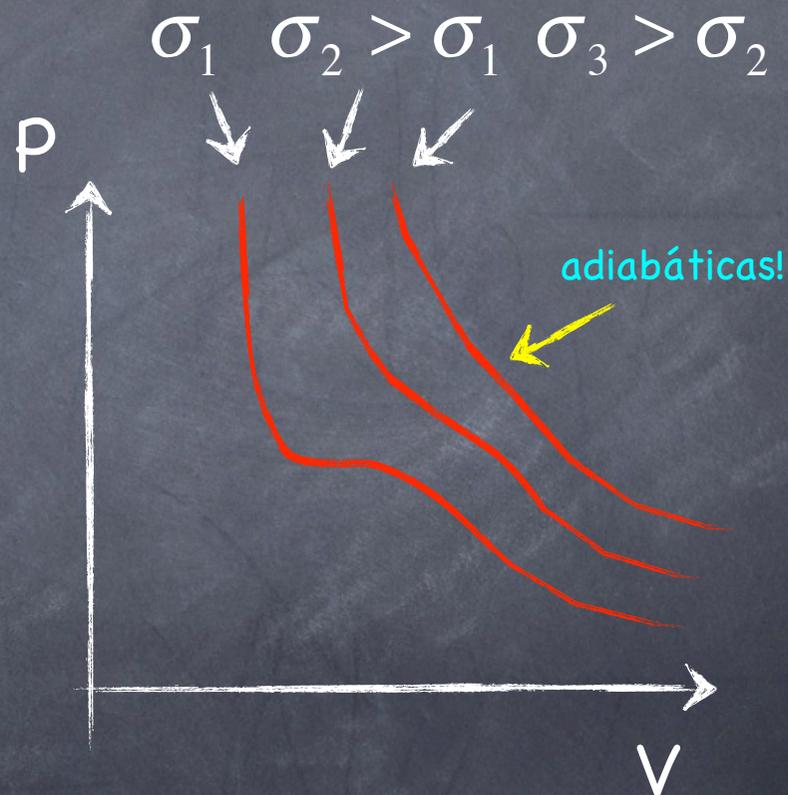
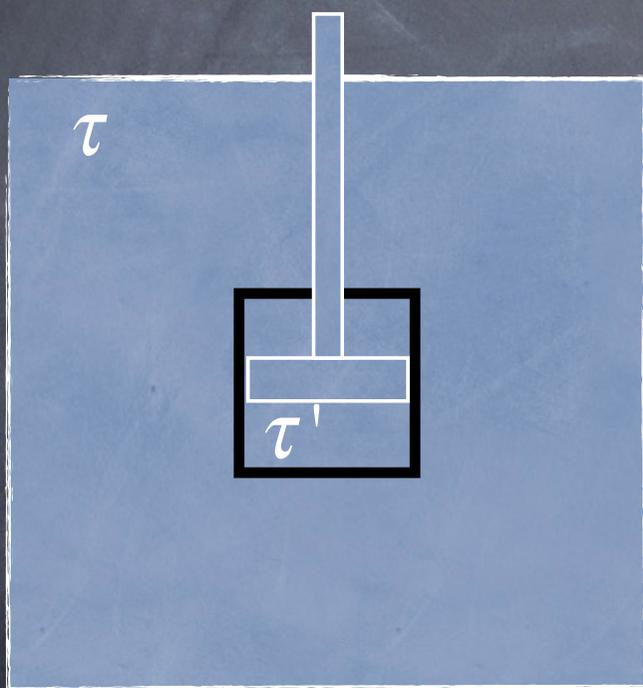
Consequentemente: $\tau = \tau(P, V)$ (Equação térmica de estado)

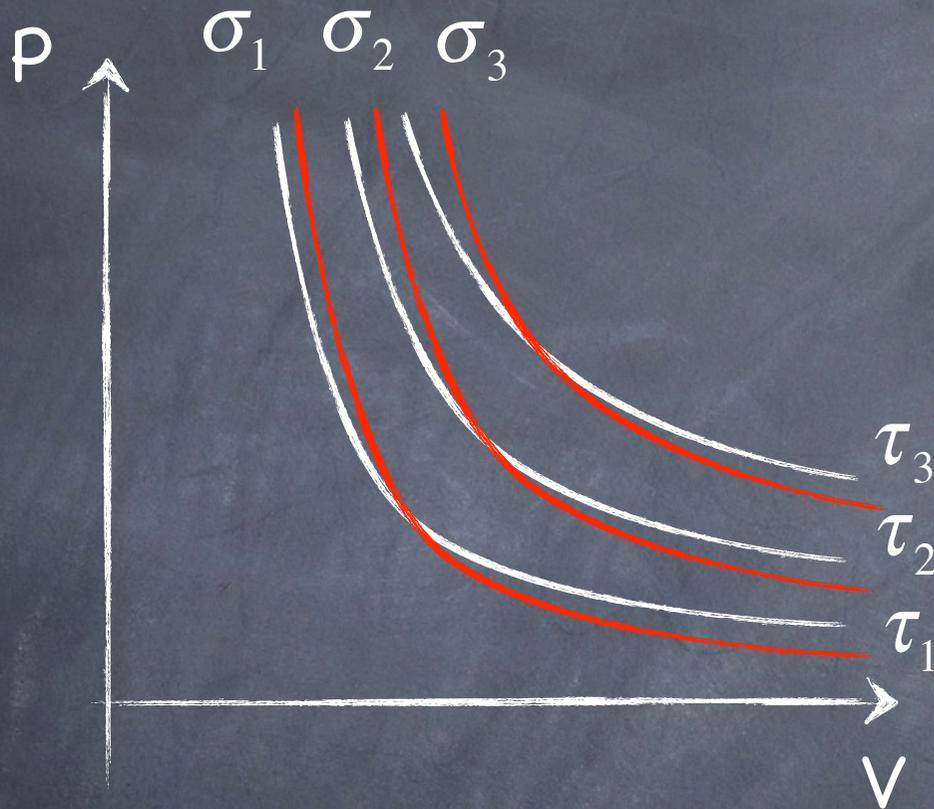
Gases que obedecem a esta equação são denominados Gases Ideais.



• Entropia. O princípio entropia.

- O recipiente com paredes impermeáveis ao contato térmico com o sistema termodinâmico considerado.





A experiência mostra que longe do ponto de liquefação (altas temperaturas e baixas pressões) as adiabáticas podem ser representadas pela relação:

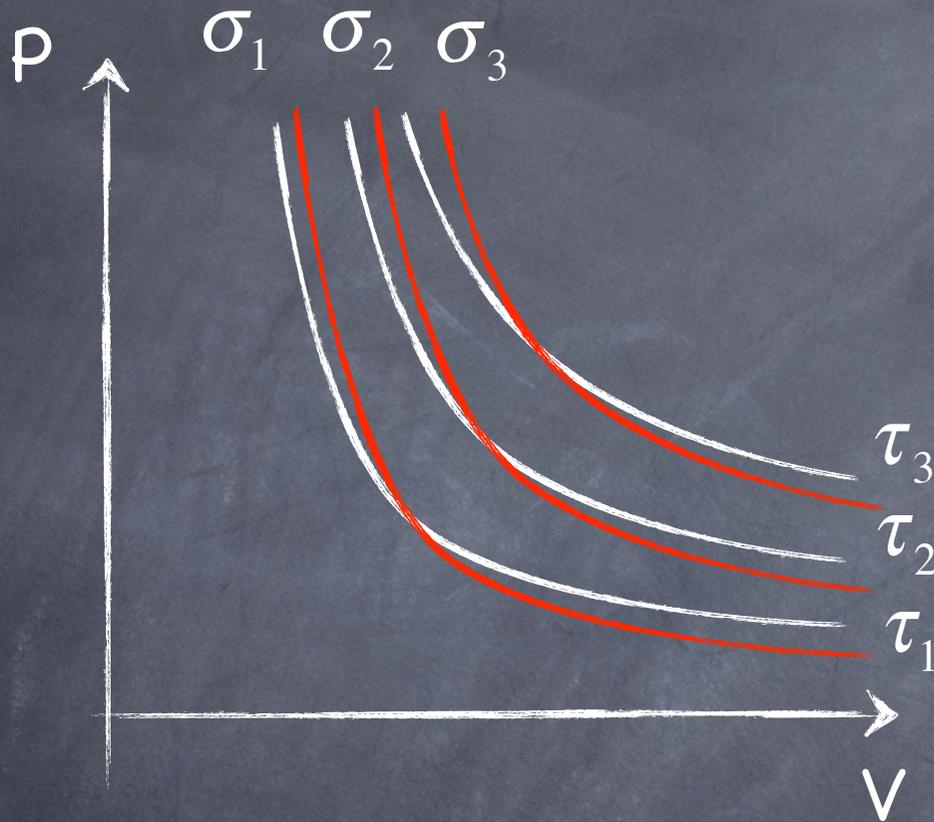
$$pV^\gamma = \text{const}$$

$$\gamma > 1$$

Consequentemente: $\sigma = \sigma(p, V)$ (Equação calórica de estado)

Gases que obedecem a esta equação são denominados Gases Perfeitos.





$$pV = a$$

$$pV^\gamma = b \quad \gamma > 1$$

$$V = \left(\frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$p = \left(\frac{a^\gamma}{b} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

(Equação calórica de estado)

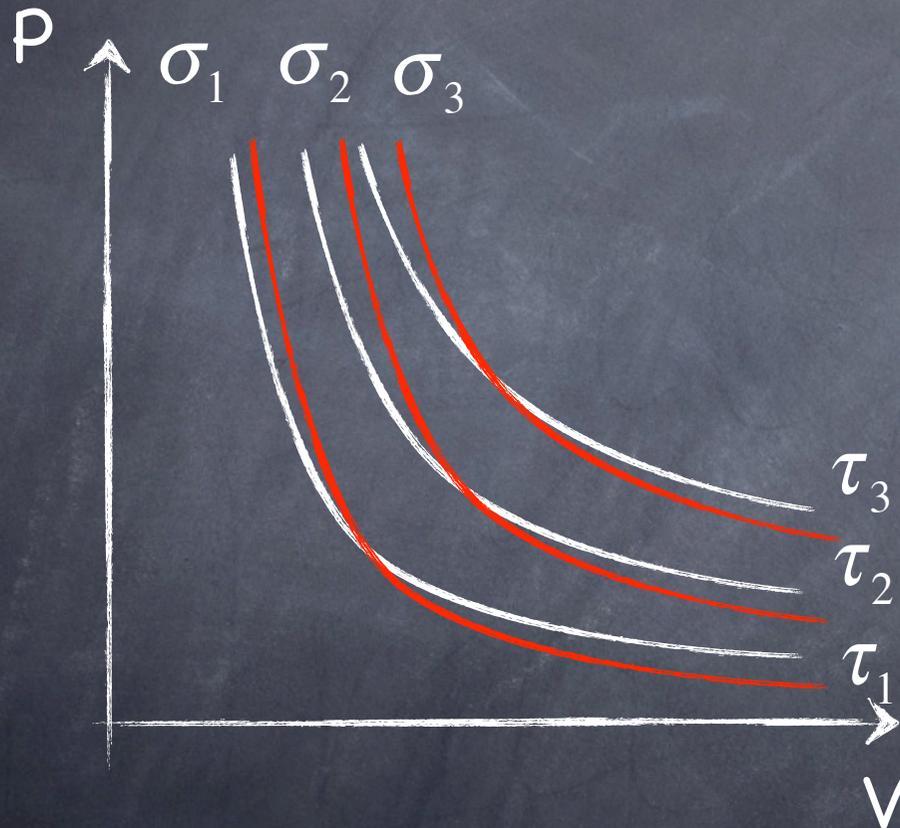
$$\sigma = \sigma(pV^\gamma)$$

(Equação térmica de estado)

$$\tau = \tau(pV)$$



• Temperatura absoluta. Entropia absoluta.



$$\tau' = g(\tau)$$

$$\sigma' = f(\sigma)$$

$$dPdV = |D|d\tau d\sigma$$

$$|D| = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \right)_{\sigma} \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_{\tau} - \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma} \right)_{\tau} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{\sigma}$$

$$|D| = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\tau, \sigma)}$$

$$|D| = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$$



• Temperatura absoluta. Entropia absoluta.

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 1$$

$$x = PV$$

$$y = PV^\gamma$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = T'S'(\gamma - 1)y = 1 \quad T' = \frac{dT}{dx} \quad S' = \frac{dS}{dy}$$

$$T' = \frac{1}{R}$$

$$T = \frac{x}{R} + \theta$$

$$S' = \frac{R}{(\gamma - 1)y}$$

$$S = \frac{R}{(\gamma - 1)} \ln(y) + C$$



• Temperatura absoluta. Entropia absoluta.

$$T' = \frac{1}{R}$$

$$T = \frac{x}{R} + \theta$$

$$x = PV$$

$$y = PV^\gamma$$

$$S' = \frac{R}{(\gamma - 1)y}$$

$$S = \frac{R}{(\gamma - 1)} \ln(y) + C$$

$$T = \frac{PV}{R}$$

$$S - S_0 = \frac{R}{(\gamma - 1)} \ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right)$$

